

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-003227

(43)Date of publication of application : 09.01.2002

(51)Int.Cl.

C03B 20/00  
 C03C 15/00  
 G02B 1/00  
 G02B 3/00  
 G02B 5/18  
 G03F 7/20  
 H01L 21/027

(21)Application number : 2000-181217

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 16.06.2000

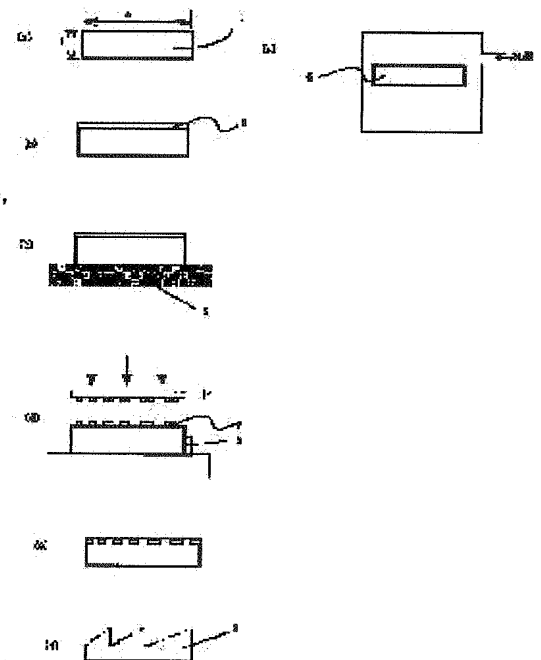
(72)Inventor : CHIBA KEIKO

(54) PRODUCING METHOD FOR OPTICAL ELEMENT, OPTICAL ELEMENT, OPTICAL SYSTEM USING  
 OPTICAL ELEMENT, PRODUCING METHOD FOR DEVICE AND DEVICE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing an optical element which can stably maintain its designed optical performance for a long time without reduction in transmittance due to deterioration of the surface of quartz, without generation of deterioration of quartz due to irradiation of laser beams over a long time, without a change in the optical characteristics as an optical element, and to provide the optical element, an optical system using the optical element, an optical apparatus, and a method for producing a device and the device.

**SOLUTION:** This method for producing the optical element is a method which includes a stage for processing high purity synthetic quartz glass by means of lithography, or a method wherein the above glass is subjected to a hydrogen containing treatment after being processed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.01.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-3227

(P2002-3227A)

(43) 公開日 平成14年1月9日 (2002. 1. 9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 3 B 20/00

C 0 3 B 20/00

F 2 H 0 4 9

C 0 3 C 15/00

C 0 3 C 15/00

E 2 H 0 9 7

G 0 2 B 1/00

G 0 2 B 1/00

D 4 G 0 1 4

3/00

3/00

4 G 0 5 9

Z 5 F 0 4 6

審査請求 有 請求項の数18 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2000-181217(P2000-181217)

(71) 出願人 000001007

(22) 出願日

平成12年6月16日(2000. 6. 16)

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 千葉 啓子

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74) 代理人 100105289

弁理士 長尾 達也

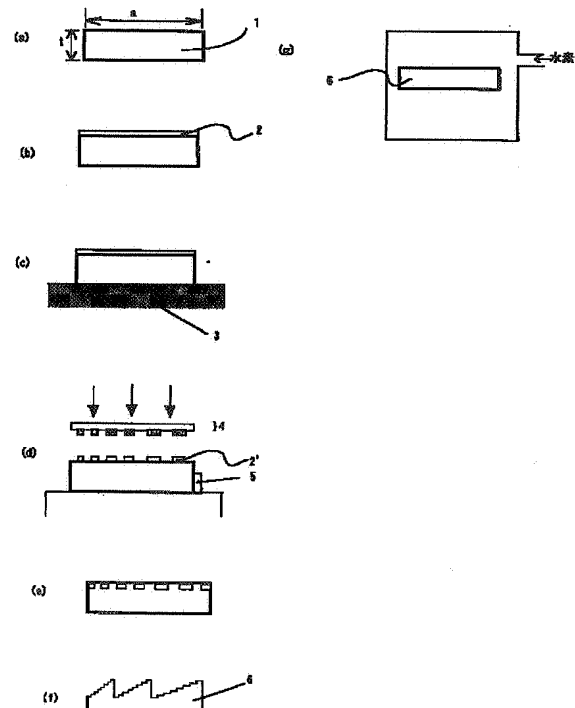
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学素子の製造方法、光学素子、および該光学素子を用いた光学系、光学装置、デバイス製造方法とデバイス

(57) 【要約】

【課題】 石英の表面の変質による透過率の劣化や、レーザー光の長時間照射による石英の劣化が発生することがなく、また光学素子の光学特性が変化することがなく、設計時の光学性能を安定して長期的に発揮することができる光学素子の製造方法、光学素子、および該光学素子を用いた光学系、光学装置、デバイス製造方法とデバイスとデバイスを提供する。

【解決手段】 リソグラフィーによって高純度合成石英ガラスを加工する段階を含む光学素子の製造方法、または光学素子において、前記ガラスを加工した後に、該ガラスに対して水素ガス含有処理を行うように構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リソグラフィーによって高純度合成石英ガラスを加工する段階を含む光学素子の製造方法において、

前記ガラスを加工した後に、該ガラスに対して水素ガス含有処理を行うことを特徴とする光学素子の製造方法。

【請求項 2】 前記水素ガス含有処理の前後のいずれかに、フッ酸を含む薬液で処理することを特徴とする請求項 1 に記載の光学素子の製造方法。

【請求項 3】 前記高純度合成石英ガラスは、水素ガスを  $5E+16 \sim 5E+19 \text{ molecules/cm}^3$  含有していることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の光学素子の製造方法。

【請求項 4】 前記加工において、該加工中に減少した水素ガス含有量を回復させることを特徴とする請求項 3 に記載の光学素子の製造方法。

【請求項 5】 前記光学素子が、回折光学素子であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の光学素子の製造方法。

【請求項 6】 前記光学素子が、エキシマレーザー光用の光学素子であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の光学素子の製造方法。

【請求項 7】 リソグラフィーによって高純度合成石英ガラスを加工する段階を含む光学素子の製造方法において、

前記光学素子の加工に際して、過剰な量の水素ガスを含有する高純度合成石英ガラスを用い、前記光学素子加工後において適正な量の水素ガスが該光学素子に含有されるように加工することを特徴とする光学素子の製造方法。

【請求項 8】 リソグラフィーによって高純度合成石英ガラスを加工する段階を含む光学素子の製造方法において、

前記光学素子加工中に減少する水素ガス含有量を加工中に補充することを特徴とする光学素子の製造方法。

【請求項 9】 前記光学素子が、回折光学素子であることを特徴とする請求項 7 または請求項 8 に記載の光学素子の製造方法。

【請求項 10】 前記光学素子が、エキシマレーザー光用の光学素子であることを特徴とする請求項 7 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の光学素子の製造方法。

【請求項 11】 請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の光学素子の製造方法によって、水素ガスを  $5E+16 \sim 5E+19 \text{ molecules/cm}^3$  含有している光学素子を製造することを特徴とする光学素子の製造方法。

【請求項 12】 請求項 6 または請求項 10 に記載の光学素子の製造方法によって、レーザー光の強度が  $0.01 \sim 1 \text{ mJ/cm}^2/\text{pulse}$  の範囲で用いられる光学素子において、前記ガラスに水素ガスが  $5E+16 \sim 5$

$E+18 \text{ molecules/cm}^3$  含有する光学素子を製造することを特徴とする光学素子の製造方法。

【請求項 13】 請求項 6 または請求項 10 に記載の光学素子の製造方法によって、レーザー光の強度が  $1 \sim 100 \text{ mJ/cm}^2/\text{pulse}$  の範囲で用いられる光学素子において、前記ガラスに水素ガスが  $1E+18 \sim 5E+19 \text{ molecules/cm}^3$  含有する光学素子を製造することを特徴とする光学素子の製造方法。

【請求項 14】 請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の光学素子の製造方法によって製造されたことを特徴とする光学素子。

【請求項 15】 請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の光学素子の製造方法によって製造された光学素子、または請求項 14 に記載の光学素子を少なくとも 1 つ有することを特徴とする光学系。

【請求項 16】 請求項 15 に記載の光学系を用いて構成したことを特徴とする光学装置。

【請求項 17】 請求項 16 に記載の光学装置を用いてデバイスを製造するように構成したことを特徴とするデバイス製造方法。

【請求項 18】 請求項 17 に記載のデバイス製造方法によって製造されたことを特徴とするデバイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光学素子の製造方法、光学素子、および該光学素子を用いた光学系、光学装置、デバイス製造方法とデバイスに関するものであり、特に、半導体露光等に好適な回折光学素子の製造方法、回折光学素子、該回折光学素子を用いた光学系と光学装置、およびデバイス製造方法とデバイスに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 光学機器を構成する光学系にはレンズやプリズムのような屈折型の光学素子が多く用いられている。その中で、回折型の光学素子も入射波面を定められた波面に変換する光学素子として用いられている。この回折光学素子は屈折型光学素子にはない特長を持っている。例えば、屈折型光学素子と逆の分散値を有すること、光学系がコンパクトになること等の特長を持っている。

【0003】 従来は、機械研削、または機械研削で作製した型を用いてモールドにより作製していた。しかし、光学素子として回折光学素子に大きなパワーを持たせるためには、できるかぎり微細なピッチで製造されることが望ましく、半導体製造工程を応用する方法が検討されている。一般に回折光学素子の形状として、バイナリ型の形状にすると、その作製に半導体製造技術が適用可能となり、従来の機械研削などに比べ、微細なピッチを精度よく製造することができる。このため、ブレード形状を階段形状で近似したバイナリ型の回折光学素子に

関する研究が最近盛んに進められている。

【0004】バイナリーオプティクスについて図7～8を用いて詳しく述べる。図7において、図中50はフレネルレンズ、51はブレード形状、52はバイナリーオプティクス、53は階段状の断面形状を示している。図8において、55は回折光学素子の全体図を示している。回折光学素子として、例えばフレネルレンズ50は図7(A)に示したようなブレード形状51を断面形状とするものが理想的で、設計波長に対する回折光率は100%にする事が可能とされている。しかし、現実には完全なブレード形状51を加工することは困難であるため、通常はブレード形状51を量子化して近似し、図7(B)に示すような階段状の断面形状53としたバイナリーオプティクス52が利用されている。バイナリーオプティクス52はフレネルレンズ50の近似であるが、一次回折光の回折効率は90%以上を確保することができる。

【0005】ここで近似の度合いを高めることや、光学素子として回折光学素子に大きなパワーを持たせるためには、回折光学素子の最小線幅は可能な限り小さいことが望まれる。そこで、高性能な回折光学素子を得るために半導体製造で培われたリソグラフィ工程が用いられる。また、ここで用いられる半導体製造装置は、厚さが1mmにも満たないウェハを扱うことを前提として設計されている。このため、半導体リソグラフィ工程を用いて作製される回折光学素子はウェハ状の光学材料に形成されていた。

【0006】次に上記作製方法によって得られた回折光学素子をKrFやArFやF<sub>2</sub>等のエキシマレーザー光源を用いた半導体露光装置の光学系に採用する場合を考える。図4に半導体製造用の露光装置の概略図を示す。図4において、AはKrFやArFやF<sub>2</sub>等のエキシマレーザー光源、光源からの光束CはミラーBにより照明光学系Dに導光され、照明光学系を通過した光束は第1物体であるレチクルE面上を照明する。さらにレチクルの情報をもった光束が縮小投影光学系Fを通り感光基板(ウェハ)Gへ投影される。Hはウェハステージであり、ウェハステージHによってウェハGをフォーカス位置に調整する。

【0007】上記のようなKrFやArFやF<sub>2</sub>等のエキシマレーザー光源を用いる光学素子の材料としては、アルミナ、石英などの酸化物、蛍石、フッ化マグネシウムなどのフッ化物が考えられるが、加工性、硝材の均質性、低熱膨張であることなどの理由から石英が多くもちいられている。特公平6-48734号公報にあるように、KrFやArFやF<sub>2</sub>等の300nm以下の波長のエキシマレーザー光源が照射される石英には、不純物等が管理された高純度合成石英ガラスを更に、OH基、水素ガス濃度を制御させ長時間のレーザーの照射耐性の高い部材が用いられていた。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特公平6-48734号公報にあるような石英は一般的にはレンズと呼ばれる屈折型光学素子を前提として管理されていた。エキシマレーザー光用の石英の水素濃度をアニールで制御する内容が記載されている特開平10-330120号公報では、アニール時には硝材を最終形状より10mm以上厚くしておくなど、最低でも10mm以上の厚さの硝材について議論していた。

【0009】回折光学素子をリソグラフィ工程を介して作製する場合、半導体製造装置は、Siウェハの規格の範囲内で装置がつくられており、その範囲内で最も精度が保たれるように設計されている。Siウェハの規格とは、様々なものがあるが、形状ではまず、外径が、150mm(6インチ)、200mm(8インチ)、300mm(12インチ)など決まっており、そのサイズごとに厚さの範囲も決まっている。その厚さは1mm以下であり、通常の光学素子にくらべ非常に薄い基板形状となる。しかし、半導体製造装置をSiウェハの規格の範囲外で使用するよう改造すると、精度を保つことが難しい。

【0010】更に、リソグラフィ工程を詳細に説明すると、レジストパターン形成とエッチング工程などが含まれる。レジストパターン形成とは、有機物であるレジストを塗布し、加工したい面形状が形成されているレチクルを介して光を用いて露光、ベーク、現像工程を経て、所望の面形状を持つレジストパターンを形成する。レジストの塗布には、スピンナーと呼ばれる高速で基板を回転させ、レジストを均一な膜厚に塗布する装置が用いられるため、基板の重量が重くなることにより、回転の負荷が大きくなり、制御も難しくなってくる。

【0011】また、ベークには温度制御性の高いホットプレートが用いられて、秒単位の管理がされているが、石英のように熱伝導率の悪い材料でかつ厚い基板での温度制御は非常に困難である。また、エッチング工程とは、前記のレジストパターンをマスクとして薬品を用いてエッチングしたり、プラズマなどを用いるドライエッチング装置を用いて加工するが、精度の高いドライエッチングが主に使用されている。そのドライエッチング装置では、基板冷却等が必要となってくるが、レジストのベークと同様、熱伝導率の悪い材料でかつ厚い基板での温度制御は非常に困難である。

【0012】以上のように、半導体製造工程を用いて回折光学素子を作製しようとする、厚さとしてはなるべくSiウェハの規格に近いものがこのましく、Siウェハの規格とは1mm以下の厚さである。さらに、各工程で、有機物が塗布されたり、温度がかけられたり、薬液にさらされたり、真空中で加熱されたり、プラズマがうちこまれたり、研磨工程だけで形成される屈折型光学素子とはかなり違った状況で加工される。

【0013】また、特願平2000-56113号公報にあるように、自重や保持、気圧による変化の影響を受け変形し、光学性能に悪影響を与えることを防ぐために、厚い別部材と、直接接合を行う手法も提案されている。その場合、接合強度の向上には、加熱処理が必要な場合も多く、200～400℃さらには400～1000℃で長時間加熱された。

【0014】このような加工方法で製造された回折光学素子には、次のような2つの問題が発生する。1つは、薄板の状態で、様々な状況にさらされることにより、加工前に含有させた水素ガスが抜けるなどして、水素ガスの含有量が変化し、レーザー光の長時間照射による石英の劣化（透過率の低下および屈折率の変化など）が発生することである。もう1つは、有機物が塗布された状態で加熱したり、プラズマがうちこまれたりすることにより、石英の表面が変質してしまうことである。

【0015】そこで、本発明は、上記課題を解決し、石英の表面の変質による透過率の劣化や、レーザー光の長時間照射による石英の劣化が発生することがなく、また光学素子の光学特性が変化することがなく、設計時の光学性能を安定して長期的に発揮することができる光学素子の製造方法、光学素子、および該光学素子を用いた光学系、光学装置、デバイス製造方法とデバイスを提供することを目的とするものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を達成するために、つぎの(1)～(18)のように構成した光学素子の製造方法、光学素子、および該光学素子を用いた光学系、光学装置、デバイス製造方法とデバイスを提供するものである。

(1) リソグラフィーによって高純度合成石英ガラスを加工する段階を含む光学素子の製造方法において、前記ガラスを加工した後に、該ガラスに対して水素ガス含有処理を行うことを特徴とする光学素子の製造方法。

(2) 前記水素ガス含有処理の前後のいずれかに、フッ酸を含む薬液で処理することを特徴とする上記(1)に記載の光学素子の製造方法。

(3) 前記高純度合成石英ガラスは、水素ガスを  $5E+16 \sim 5E+19 \text{ molecules/cm}^3$  含有していることを特徴とする上記(1)または上記(2)に記載の光学素子の製造方法。

(4) 前記加工において、該加工中に減少した水素ガス含有量を回復させることを特徴とする上記(3)に記載の光学素子の製造方法。

(5) 前記光学素子が、回折光学素子であることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の光学素子の製造方法。

(6) 前記光学素子が、エキシマレーザー光用の光学素子であることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載の光学素子の製造方法。

(7) リソグラフィーによって高純度合成石英ガラスを加工する段階を含む光学素子の製造方法において、前記光学素子の加工に際して、過剰な量の水素ガスを含有する高純度合成石英ガラスを用い、前記光学素子加工後において適正な量の水素ガスが該光学素子に含有されるように加工することを特徴とする光学素子の製造方法。

(8) リソグラフィーによって高純度合成石英ガラスを加工する段階を含む光学素子の製造方法において、前記光学素子加工中に減少する水素ガス含有量を加工中に補充することを特徴とする光学素子の製造方法。

(9) 前記光学素子が、回折光学素子であることを特徴とする上記(7)または上記(8)に記載の光学素子の製造方法。

(10) 前記光学素子が、エキシマレーザー光用の光学素子であることを特徴とする上記(7)～(9)のいずれかに記載の光学素子の製造方法。

(11) 上記(1)～(10)のいずれかに記載の光学素子の製造方法によって、水素ガスを  $5E+16 \sim 5E+19 \text{ molecules/cm}^3$  含有している光学素子を製造することを特徴とする光学素子の製造方法。

(12) 上記(6)または上記(10)に記載の光学素子の製造方法によって、レーザー光の強度が  $0.01 \sim 1 \text{ mJ/cm}^2/\text{pulse}$  の範囲で用いられる光学素子において、前記ガラスに水素ガスが  $5E+16 \sim 5E+18 \text{ molecules/cm}^3$  含有する光学素子を製造することを特徴とする光学素子の製造方法。

(13) 上記(6)または上記(10)に記載の光学素子の製造方法によって、レーザー光の強度が  $1 \sim 100 \text{ mJ/cm}^2/\text{pulse}$  の範囲で用いられる光学素子において、前記ガラスに水素ガスが  $1E+18 \sim 5E+19 \text{ molecules/cm}^3$  含有する光学素子を製造することを特徴とする光学素子の製造方法。

(14) 上記(1)～(13)のいずれかに記載の光学素子の製造方法によって製造されたことを特徴とする光学素子。

(15) 上記(1)～(13)のいずれかに記載の光学素子の製造方法によって製造された光学素子、または上記(14)に記載の光学素子を少なくとも1つ有することを特徴とする光学系。

(16) 上記(15)に記載の光学系を用いて構成したことを特徴とする光学装置。

(17) 上記(16)に記載の光学装置を用いてデバイスを製造するように構成したことを特徴とするデバイス製造方法。

(18) 上記(17)に記載のデバイス製造方法によって製造されたことを特徴とするデバイス。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態においては、上記構成を適用して、半導体プロセスにより光学素子を製造後、水素ガスを導入するか、または過剰の水素量含

有の石英ガラスを用いることで、最終的に最適な水素ガス含有量を持つ光学素子を製造することにより、フッ酸処理とあわせて、石英の表面の変質による透過率の劣化や、レーザー光の長時間照射による石英の劣化が発生することがなく、また光学素子の光学特性が変化することがなく、設計時の光学性能を安定して長期的に発揮できるように構成することが可能となる。また、上記構成を適用して、光学素子を搭載した光学系及び前記光学系を搭載した半導体露光装置を構成することで、光学素子の枚数を少なくすることができ、このため硝材による光吸収が低減され、吸収熱による光学素子の变形や屈折率変化を抑制することが可能となる。また、色収差の補正が容易なため、レーザーの波長帯域を広げ、レーザーのパワーを有効に利用することができる。収差を小さくすることができ、設計時の性能が充分発揮でき、像性能が向上する。また、上記構成を適用して、光学素子を搭載した光学系を用いた半導体露光装置を構成することにより、高精度なデバイス製造方法、及びデバイスを提供することが可能となる。

#### 【0018】

【実施例】以下に、本発明の実施例について説明する。

【実施例1】図1は本発明の回折光学素子の製造工程の図面であり、中心を通る直径方向での断面図を表している。本発明の回折光学素子は、ArFレーザー( $\lambda = 193\text{ nm}$ )を用いる半導体露光装置の照明光学系に用いられる。照射強度が $30\text{ mJ/cm}^2/\text{pulse}$ のところで用いられる。図1(a)の石英ガラス1では水素ガスは $1\text{ E}+19\text{ molecules/cm}^3$ 含有されている。本実施例で用いる石英ガラス1は、直径 $a = 150\text{ mm}$ 、厚さ $t = 1\text{ mm}$ の石英を材料とする平行平板である。

【0019】図1に基づいて、上記石英ガラス1の石英基板を用いて、半導体製造工程によって回折光学素子を製造する方法を、以下に説明する。まず、微細なパターンを型どるために、光に感光する有機物であるレジスト2を塗布する(図1(b))。レジストは加工する線幅にもよるが、サブミクロンの加工を施すには、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の厚みに対し、約 $5\text{ nm}$ の厚さ制御が必要となってくる。そのため、通常の半導体製造工程では、スピナーと呼ばれる基板を回転させることにより、液体状のレジストを塗布している。ディッピングなど他の方法もあるので、精度が十分確保できる場合はこれらの方法を用いてもよい。最も高精度な塗布を可能とするのはスピナーを用いる方法である。

【0020】次に、液状になっているレジストの溶媒をとばすために、プリベークを行う。通常の半導体製造工程では図1(c)にあるように、ホットプレート3を用いて基板の裏面側からベークする。図1(c)のようなホットプレートを用いても不図示のオープンなどを用いてもよい。最近開発された、化学増幅型レジストなどを

用いる際は、高精度な温度管理が必要となってくる。

【0021】さらに図1(d)に示したように加工した面形状が形成されているレチクル4を介してi線を用いて露光する。i線などの紫外線を含め光を用いた露光装置では、露光する光のフォーカスが基板上にあうように基板の高さ(z方向)の位置合せを行う。通常はSiウェハータのように厚さの規格が定められている基板をもちいるので、フォーカスを合わせるための稼動範囲は $1\text{ mm}$ 以下である。xy方向の位置あわせには突き当て部5を用いて初期の位置あわせを行う。

【0022】再度ポストエクスポージャーベーク(PEB)、現像工程、ポストベークを経て、図1(d)に示すような所望の面形状を持つ最小線幅 $0.35\text{ }\mu\text{m}$ のレジストパターン2'が形成される。これらのベークにはプリベークと同様プレートまたはオープンなどをもちいても良い。現像工程にも、パドル現像を行う際には再度スピナーを用いる。

【0023】次に、エッチング工程を行い、図1(e)に示したように石英基板を加工する。前記のレジストパターンをマスクとして薬品を用いてエッチングしたり、プラズマなどを用いるドライエッチング装置を用いて加工する。サブミクロンの線幅では、精度の高いドライエッチングが主に使用されている。そのドライエッチング装置では、真空中でプラズマなどによるエッチングを行うので、薬品を用いてエッチングする場合と違い、化学的な要素だけでなく物理的なエッチングも同時に行われる。

【0024】図1(b)～(e)を繰り返すことにより、図1(f)のような階段状の形状、すなわち図7(B)の52にあるような最小ピッチ $2.8\text{ }\mu\text{m}$ で8段のバイナリーオプティクスを石英基板上に回折光学素子6を形成することができる。光学素子に必要な面あらしなどの形状を確保するべく、階段状に形成後に裏面を再度研磨してもかまわない。各工程で、有機物が塗布されたり、温度がかけられたり、薬液にさらされたり、真空中で加熱されたり、プラズマがうちこまれたりすることにより、石英の表面が変質してしまう。具体的にはArF透過率が $0.1\sim 1\%$ 低下した。

【0025】このような回折光学素子6を $5\%$ フッ酸溶液に1分間つけ、表面をエッチングすることにより、透過率を回復させた。この時、パターン形状も大きく変化することなく、エッチングを行うことができた。フッ酸の濃度は $0.5\sim 10\%$ のどれを用いても構わないが、濃度によりエッチングレートが変わりそれにとともにエッチング時間も変わってくる。また、変質層もプロセスの条件等により変化するので、工程にあわせて管理される。エッチングは等方エッチングであるため、エッチング量によっては形状(パターン幅)に影響を与える場合もある。その際には、エッチングにより変化する量を考慮したレチクルを準備してもかまわない。

【0026】この基板をラマン分光装置で水素濃度を分析したところ、 $2E+18\text{ molecules/cm}^3$ に減少しており、 $30\text{ mJ/cm}^2/\text{pulse}$ の強度のレーザーの長時間照射による石英基板の劣化が心配された。

【0027】図1(g)に示すように、水素ガス雰囲気下で10気圧に制御し、加温させることにより、石英基板に水素ガスを再度導入させることができ、 $1E+19\text{ molecules/cm}^3$ まで、水素濃度を回復させた。

【0028】本実施例では、フッ酸処理後に水素ガスの再導入をおこなったが、水素ガスの導入後、フッ酸処理を行っても構わない。上記のように回折光学素子を製造後、フッ酸処理や水素ガス導入を行うことによって、石英の表面の変質による透過率の劣化や、レーザー光の長時間照射による石英の劣化が発生することがないので、回折光学素子の光学特性が変化することなく、設計時の光学性能を安定して長期的に発揮することができる。

【0029】〔実施例2〕本実施例の回折光学素子は、ArFレーザー( $\lambda=193\text{ nm}$ )を用いる半導体露光装置の投影光学系に用いられる。照射強度は $0.1\text{ mJ/cm}^2/\text{pulse}$ である。図1(a)の石英ガラス1では水素ガスは $5E+17\text{ molecules/cm}^3$ 含有されている本実施例で用いる石英ガラス1は、直径 $a=200\text{ mm}$ 、厚さ $t=1\text{ mm}$ の石英を材料とする平行平板である。

【0030】実施例1と同じ工程の半導体製造工程(フッ酸処理工程も含む)を用いて、図1(f)のような回折光学素子6を製造する。しかし、 $1\text{ mm}$ の薄板では、自重や保持、気圧による変化の影響を受け、変形する量がかなり大きく、投影光学系では収差を発生させ、半導体露光装置の性能に悪影響を与える。そのため、図2に示すように、回折光学素子6を厚い別部材7(石英または蛍石)に直接接合する手法が取られる場合がある。直接接合では、常温で処理される場合もあるが、接合強度を向上させるため、1~2時間程、 $200\sim600^\circ\text{C}$ 程度の加熱が行われる場合もある。その際、通常の間折光学素子製造中の減少に加え、さらに水素ガスが減少する。

【0031】本実施例では $400^\circ\text{C}$ 1時間の加熱がおこなわれたため、ラマン分光分析で、分析したところ、測定限界( $1E+17\text{ molecules/cm}^3$ )以下であった。水素ガス雰囲気下で1気圧に制御し、加温させることにより、石英基板に水素ガスを再度導入させることができ、 $5E+17\text{ molecules/cm}^3$ まで、水素濃度を回復させた。

【0032】上記のように回折光学素子を製造後、フッ酸処理や水素ガス導入を行うことによって、石英の表面の変質による透過率の劣化や、レーザー光の長時間照射による石英の劣化が発生することがないので、回折光学

素子の光学特性が変化することなく、設計時の光学性能を安定して長期的に発揮することができる。

【0033】〔実施例3〕図3は本実施例の回折光学素子の製造工程の図面であり、中心を通る直径方向での断面図を表している。本実施例の回折光学素子は、KrFレーザー( $\lambda=248\text{ nm}$ )を用いる半導体露光装置の投影光学系に用いられる。照射強度は $0.5\text{ mJ/cm}^2/\text{pulse}$ である。図3(a)の石英ガラス8では水素ガスは $3E+18\text{ molecules/cm}^3$ 含有されている。本実施例で用いる石英基板1は、直径 $a=200\text{ mm}$ の石英を材料とする平凸基板である。

【0034】石英基板1を用いて、半導体製造工程によって回折光学素子を製造する方法を図3に示す。まず、平行平板基板と同様な扱いができるよう保持部材である9を石英ガラス8に装着させ、実施例1と同様、図3に図示するような工程で回折光学素子を製造する。但、図3(d)で行われる露光時には、凸基板の光学中心と、回折光学素子の光学中心が一致するように高精度な位置あわせが必要となってくる。本実施例では、マイクロメータ10を用いて、外形から中心位置を特定する手法で、位置あわせを行ったが、この場合は事前に凸基板の光学中心と、外形との関係を把握しておく必要がある。不図示ではあるが、光学中心を直接測定しながら、位置あわせをおこない、露光を行うこともできる。以上のような工程で回折光学素子を作製後、水素ガスを再導入し、 $3E+18\text{ molecules/cm}^3$ まで、水素濃度を回復させた。

【0035】屈折光学素子と回折光学素子を一体化させることにより、光学系全体の硝材中の光路長の増加を抑制、または削減することができる。また、フッ酸処理と、減少した水素を回復させることにより、石英の表面の変質による透過率の劣化や、レーザー光の長時間照射による石英の劣化が発生することがないので、回折光学素子の光学特性が変化することなく、設計時の光学性能を安定して長期的に発揮することができる。

【0036】〔実施例4〕本実施例の回折光学素子は、ArFレーザー( $\lambda=193\text{ nm}$ )を用いる半導体露光装置の投影光学系に用いられる。照射強度は $0.2\text{ mJ/cm}^2/\text{pulse}$ である。石英ガラスには水素ガスは $8E+18\text{ molecules/cm}^3$ 含有されており、上記の照射強度で用いる石英としては、過分の水素が含まれている。実施例1と同様の工程を経て、回折光学素子を製造したところ、水素ガス濃度は $1E+18\text{ molecules/cm}^3$ となり、再度水素ガス導入を行うことなく、適正な水素ガス含有量である回折光学素子を製造することができた。

【0037】〔実施例5〕本実施例の回折光学素子は、KrFレーザー( $\lambda=248\text{ nm}$ )を用いる半導体露光装置の投影光学系に用いられる。照射強度は $0.8\text{ mJ/cm}^2/\text{pulse}$ である。石英ガラスには水素ガス

が含有されていないものを用いた。水素ガスが導入されていない石英ガラスの方が、もろくなく、取り扱いが容易である。実施例1と同様の工程を経て、回折光学素子を製造したのち、水素ガスを導入させ、水素ガス濃度は  $8E+17 \text{ molecules/cm}^3$  とした。

【0038】〔実施例6〕本発明の回折光学素子は、ArFレーザー ( $\lambda=193 \text{ nm}$ ) を用いる半導体露光装置の照明光学系に用いられる。照射強度は  $1 \text{ mJ/cm}^2/\text{pulse}$  である。石英ガラスには水素ガスは  $5E+18 \text{ molecules/cm}^3$  含有されている。実施例1と同様の工程を経て、回折光学素子を製造したが、石英をドライエッチングする際に、 $\text{CF}_4$  などのエッチングガスに加え水素ガスを加え、エッチング中に水素が減少しないように、水素が平衡状態になるように水素ガス濃度を調整した。また、この時加工工程で減少する水素を補充してもよい。エッチングガス中に水素を加えると、水素は熱伝導率がよいので、石英基板の温度上昇を防いだり、レジストのエッチングレイトをあげ、加工を有利な方向に持っていくこともできる。再度水素ガス導入を行うことなく、適正な水素ガス含有量である回折光学素子を製造することができた。

【0039】〔実施例7〕図4は本実施例の光学系及び半導体露光装置をあらわす図面である。実施例1～6で作製された回折光学素子の少なくとも1つが照明光学系Dまたは投影光学系Fに使用されている。本実施例の回折光学素子を用いると、フッ酸処理や水素ガス濃度を最適値に保つことによって、石英の表面の変質による透過率の劣化や、レーザー光の長時間照射による石英の劣化が発生することがないので、回折光学素子の光学特性が変化することなく、設計時の光学性能を安定して長期的に発揮することができる。

【0040】また、回折光学素子を用いると従来の屈折素子のみを使用した光学系と比較してレンズの枚数を少なくすることができる。このため硝材による光吸収が低減され、吸収熱によるレンズの変形や屈折率変化を抑制することが可能となる。また、色収差の補正が容易なため、レーザーの波長帯域を広げ、レーザーのパワーを有効に利用することができる。加えて半導体露光装置を設置する環境が変化した場合にも、焦点位置のずれ発生を最小限に止めることができる。結果として、高精度なパターン転写を良好に行うことができる。

【0041】〔実施例8〕実施例1～6に記載した回折光学素子のいずれか1つ以上を搭載した半導体露光装置を利用した半導体デバイス（半導体素子）の製造方法の実施例を説明する。図5は半導体デバイス（ICやLSI等の半導体チップ、或いは液晶パネルやCCD等）の製造のフローチャートである。本実施例において、ステップ1（回路設計）では、半導体デバイスの回路設計を行う。ステップ2（マスク製作）では設計した回路パターンを形成したレチクルを製作する。一方、ステップ3

（ウェハ製造）ではシリコン等の材料を用いてウェハ製造する。ステップ4（ウェハプロセス）は前工程と呼ばれ、前記用意した半導体露光装置によってウェハ上に実際の回路を形成する。

【0042】次のステップ5（組立）は後工程と呼ばれ、ステップ4によって製作されたウェハを用いて半導体チップ化する工程であり、アッセンブリ工程（ダイシング、ボンディング）、パッケージング工程（チップ封入）等の工程を含む。ステップ6（検査）ではステップ5で製作された半導体デバイスの動作確認テスト、耐久性テスト等の検査を行う。こうした工程を経て半導体デバイスが完成し、これが出荷（ステップ7）される。

【0043】図6は上記ステップ4のウェハプロセスの詳細なフローチャートである。まず、ステップ11（酸化）ではウェハの表面を酸化させる。ステップ12（CVD）ではウェハ表面に絶縁膜を形成する。ステップ13（電極形成）ではウェハ上に電極を蒸着によって形成する。ステップ14（イオン打ち込み）ではウェハにイオンを打ち込む。ステップ15（レジスト処理）ではウェハにレジストを塗布する。

【0044】ステップ16（露光）では前記用意した半導体露光装置によってマスクの回路パターンをウェハに焼付け露光する。ウェハをローディングして、アライメントユニットでズレを検出して、ウェハステージを駆動して位置あわせを行う。位置あわせが完了したならば露光を行う。露光終了後、ウェハは次のショットヘステップ移動し、アライメント以下の動作を繰り返す。ステップ17（現像）では露光したウェハを現像する。ステップ18（エッチング）では、現像したレジスト以外の部分を削り取る。これらのステップを繰り返し行うことによってウェハ上に多重に回路パターンが形成される。尚、本実施例の製造方法を用いれば、従来は製造が難しかった高集積度の半導体デバイスの量産を長期的に安定して供給することが出来る。

【0045】以上、本発明の実施形態について、KrF、及びArFのエキシマレーザー光の半導体露光装置に用いる回折光学素子について説明したが、本発明はこれらに限定されるものではない。すなわち、高純度石英を材料とする光学素子を使用可能な波長領域の光の使用を前提としたものであれば、本発明の範疇に含まれるものである。例えば、F<sub>2</sub> (157 nm) などのより短い波長のエキシマレーザー光にも用いることもできる。

【0046】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明によれば、石英の表面の変質による透過率の劣化や、レーザー光の長時間照射による石英の劣化が発生することがなく、また光学素子の光学特性が変化することがなく、設計時の光学性能を安定して長期的に発揮することができる光学素子の製造方法と、該製造方法による光学素子、該光学素子を用いた光学系と光学装置、およびデバイス



製造方法とデバイスを実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施例 1 または実施例 2 に係る製造工程を説明する図である。

【図 2】 本発明の実施例 2 に係る接合工程を説明する図である。

【図 3】 本発明の実施例 3 に係る製造工程を説明する図である。

【図 4】 本発明の実施例 7 に係る半導体露光装置を説明する図である。

【図 5】 本発明の実施例 8 に係る半導体露光装置で作製する半導体デバイスの製造フローである。

【図 6】 本発明の実施例 8 に係る半導体露光装置で作製する半導体デバイスの製造フローの中のウェハープロセスの詳細なフローである。

【図 7】 回折光学素子について説明する図である。

【図 8】 回折光学素子について説明する図である。

【符号の説明】

1：平行平板部材

2：レジスト

2'：レジストパターン

3：ホットプレート

4：レチクル

5：突き当て部

6：回折光学素子

7：別部材

8：平凸レンズ

9：保持部材

10：マイクロメーター

50：フレネルレンズ

51：ブレード形状

52：バイナリーオプティクス

53：階段状の断面形状

55：回折光学素子

A：光源

B：ミラー

C：光束

D：照明光学系

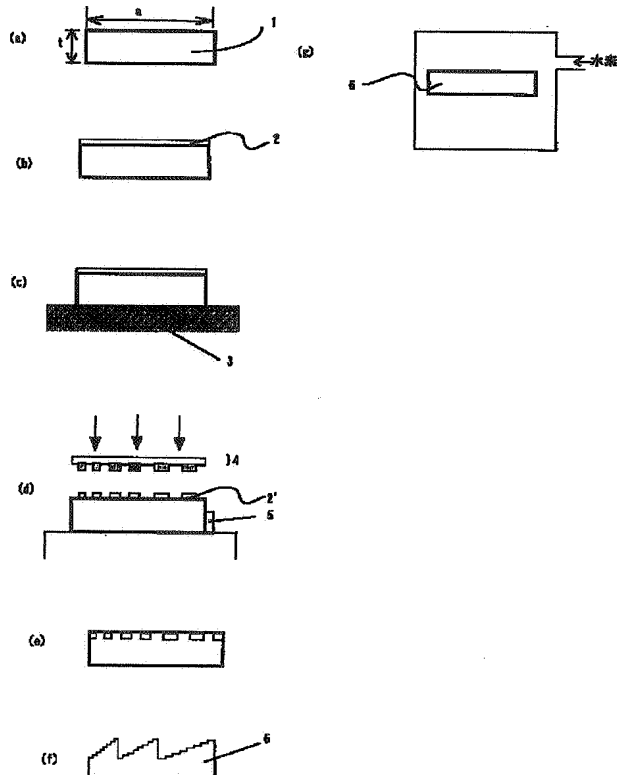
E：レチクル

F：投影光学系

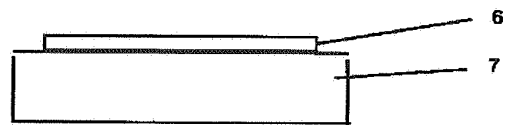
G：ウェハ

H：ウェハステージ

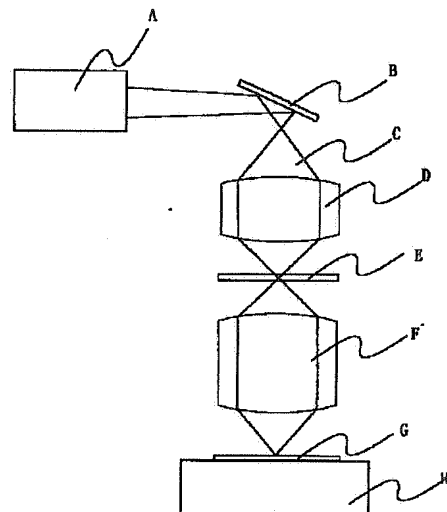
【図 1】



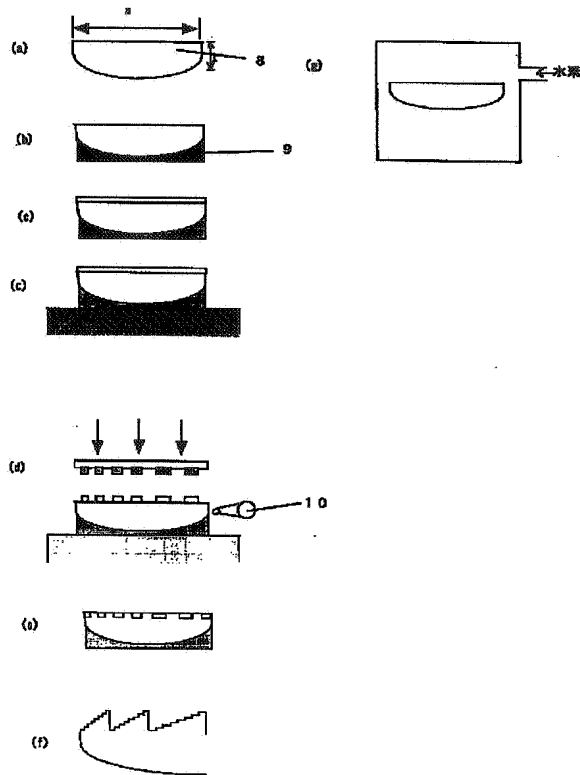
【図 2】



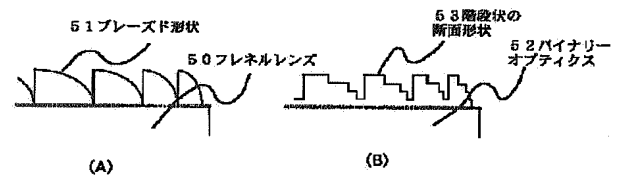
【図 4】



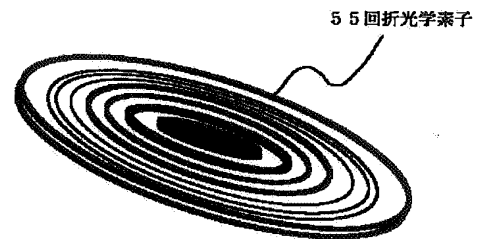
【図3】



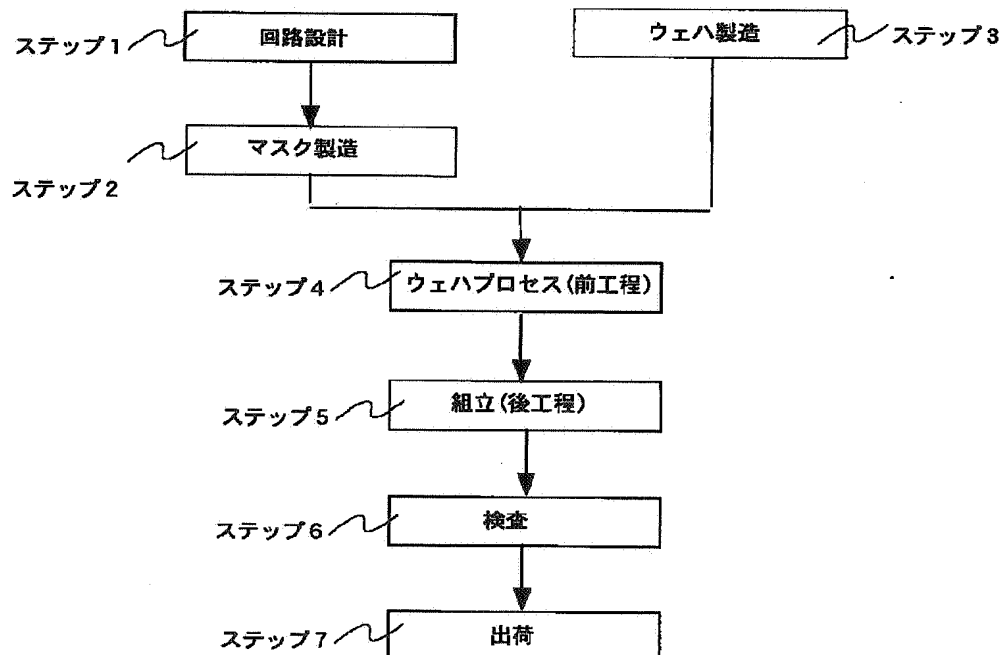
【図7】



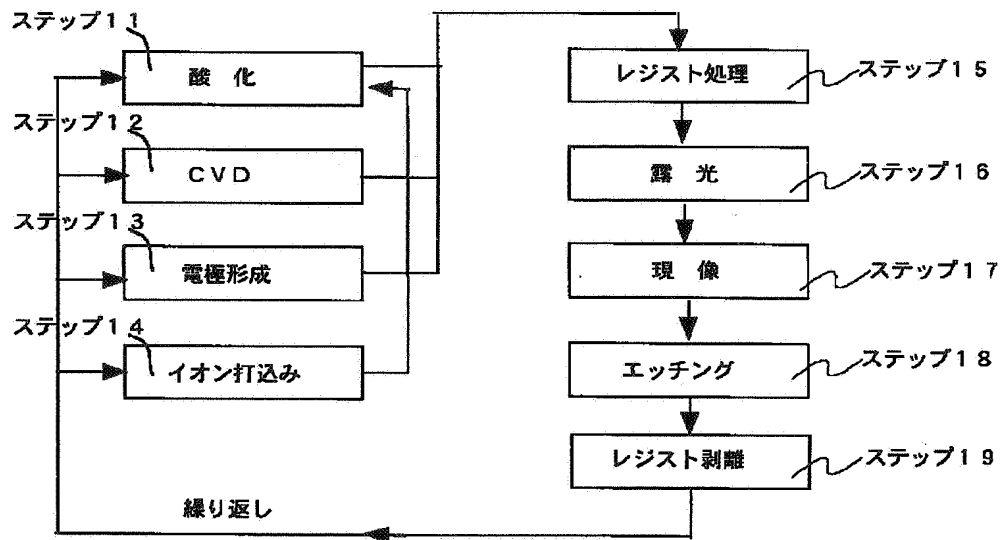
【図8】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	タームコード (参考)
G 0 2 B 5/18		G 0 2 B 5/18	
G 0 3 F 7/20	5 0 2	G 0 3 F 7/20	5 0 2
	5 2 1		5 2 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 1 5 D

F ターム (参考) 2H049 AA03 AA04 AA13 AA14 AA37  
AA45 AA55 AA63  
2H097 AA03 BA10 CA13 EA01 LA10  
4G014 AH00  
4G059 AA11 AB07 AB09 AC01 BB04  
BB14  
5F046 AA28 BA03 CA04 CA08 CB01  
CB23 CB25